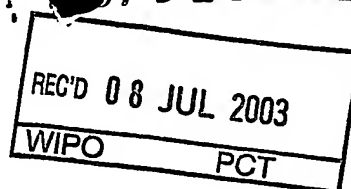


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 28 102.5

Anmeldetag: 24. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Bayer CropScience AG, Monheim, Rhein/DE

Erstanmelder: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Fungizide Wirkstoffkombinationen

IPC: A 01 N 43/653

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiltinger

Fungizide Wirkstoffkombinationen

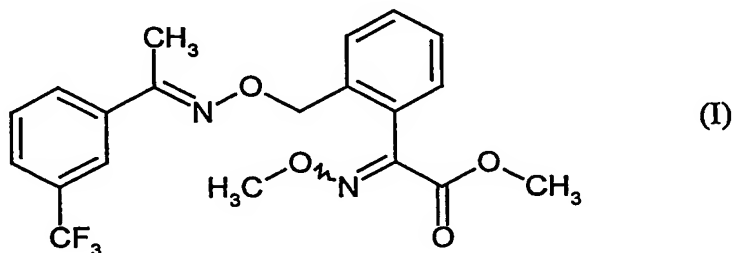
Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Wirkstoffkombination, die aus dem bekannten 2-[α -{[(α -Methyl-3-trifluoromethyl-benzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim einerseits und einem bekannten Triazol-Derivat andererseits besteht und sehr gut zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen geeignet ist.

Es ist bereits bekannt, dass 2-[α -{[(α -Methyl-3-trifluoromethyl-benzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim fungizide Eigenschaften besitzt (vgl. EP-A-460 575). Die Wirksamkeit dieses Stoffes ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Ferner ist schon bekannt, dass zahlreiche Azol-Derivate zur Bekämpfung von Pilzen eingesetzt werden können (vgl. Pesticide Manual, 11th. Edition (1997), Seite 1144). Auch die Wirkung dieser Stoffe ist aber bei niedrigen Aufwandmengen nicht immer ausreichend.

Es wurde nun gefunden, dass die neue Wirkstoffkombination aus

2-[α -{[(α -Methyl-3-trifluoromethyl-benzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim der Formel (I)

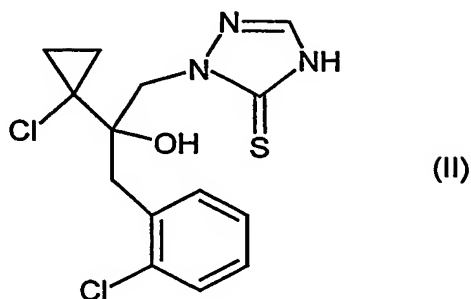


(Trifloxystrobin)

Best Available Copy

und

der Verbindung der Formel (II)



(II)

(Prothioconazole)

sehr gute fungizide Eigenschaften besitzt.

Überraschenderweise ist die fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe. Es liegt also ein nicht vorhersehbarer, echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung.

Die in der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination neben dem Wirkstoff der Formel (I) vorhandene Komponente ist ebenfalls bekannt. Im Einzelnen werden die Wirkstoffe in den folgenden Publikationen beschrieben:

Verbindung der Formel (I): EP-A-460 575

Verbindung der Formel (II): WO 96/16048.

Wenn die Wirkstoffe in der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders

Best Available Copy

deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in der Wirkstoffkombination in einem relativ großen Bereich variiert werden.

Im Allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil an Wirkstoff der Formel (I)

5

0,02 – 20 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,05 – 10 Gewichtsteile an Wirkstoff der Formel (II).

10

Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination besitzt sehr gute fungizide Eigenschaften und lässt sich zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, wie Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes usw. einsetzen.

15

Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination eignet sich besonders gut zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie Erysiphe, Cochliobolus, Pyrenophora, Rhynchosporium, Septoria, Fusarium, Pseudocercospora und Leptosphaeria und zur Bekämpfung von Pilzbefall an Nichtgetreidekulturen wie Wein, Obst, Erdnuss, Gemüse, beispielsweise Phytophthora, Plasmopara, Pythium sowie Echte Mehltäupilze wie zum Beispiel Sphaerotheca oder Uncinula und Blattfleckenerreger wie Venturia, Alternaria und Septoria sowie Rhizoctonia, Botrytis, Sclerotinia und Sclerotium.

20

25

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffkombination in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens. Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination kann zur Blattapplikation oder auch als Beizmittel eingesetzt werden.

30

Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination eignet sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie ist außerdem mindertoxisch und weist eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Best Available Copy

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaeren oder nicht schützbaeren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination kann in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also

Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-
erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische
Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel
kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphtha-
line, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlor-
benzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie
Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol
sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methyliso-
butylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid
und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln
oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Tempera-
tur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Butan, Pro-
pan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natür-
liche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit,
Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdis-
perse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate
kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit,
Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen
und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl,
Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier- und/oder schaum-
erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgato-
ren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkyl-
aryl-polyglycoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydro-
lysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und
Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche
und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden,
wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospho-
lipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Addi-
tive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Best Available Copy

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoffe, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination kann als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionen, Spritzpulver, lösliche Pulver und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstreichen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Nassbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination kann die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoffkombination im Allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1 000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirk-

stoffkombination im Allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoffkombination im Allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5 000 g/ha.

5

Ein synergistischer Effekt liegt bei Fungiziden immer dann vor, wenn die fungizide Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

10

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination von Wirkstoffen kann nach S.R. Colby („Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations“, Weeds 1967, 15, 20-22) wie folgt berechnet werden:

Wenn

15

X den Wirkungsgrad beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Aufwandmenge von m g/ha bedeutet,

Y den Wirkungsgrad beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Aufwandmenge von n g/ha bedeutet und

20

E₁ den Wirkungsgrad beim Einsatz der Wirkstoffe A und B in Aufwandmengen von m und n g/ha bedeutet und

25

dann ist

$$E_1 = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

Dabei wird der Wirkungsgrad in % ermittelt. Es bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

30

Best Available Copy

Ist die tatsächliche fungizide Wirkung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muss der tatsächlich beobachtete Wirkungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Wirkungsgrad E_1 .

5

Best Available Copy

Beispiel A

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen) / protektiv

- 5 Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid
Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoffkombination mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von Leptosphaeria nodorum besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

20 Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Best Available Copy

Tabelle A

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<u>Bekannt:</u> Bsp. (I)	100	67
Bsp. (II)	100	56
<u>Erfindungsgemäße Mischung:</u> Bsp. (I) + Bsp. (II) (10:8,5)	54 + 46	89

Best Available Copy

Beispiel B

Puccinia-Test (Weizen) / kurativ

- 5 Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid
Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoffkombination mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit einer Sporensuspension von Puccinia recondita in einer 0,1 %igen wäßrigen Agarlösung inokuliert. 48 Stunden nach der Inokulation werden die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht.

20 Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Rostpusteln zu begünstigen.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Tabelle B

Puccinia-Test (Weizen) / kurativ

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<u>Bekannt:</u> Bsp. (I)	25	0
Bsp. (II)	25	43
<u>Erfindungsgemäße Mischung:</u> Bsp. (I) + Bsp. (II) (1:2)	8,5 + 16,5	71

5

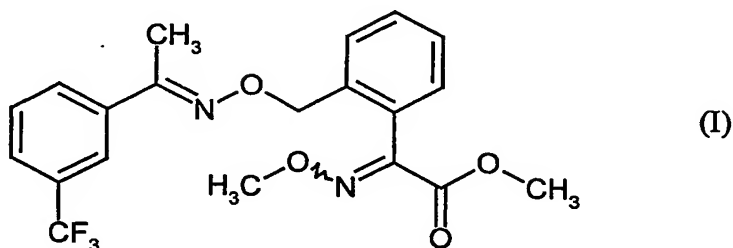
10

15

Best Available Copy

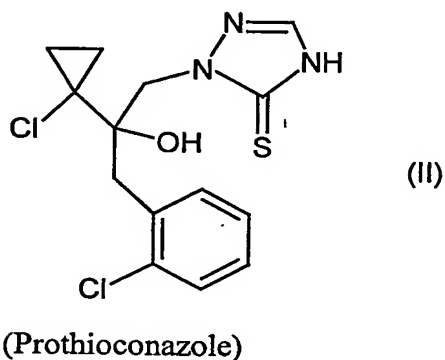
Patentansprüche

1. Wirkstoffkombination, enthaltend eine Verbindung der Formel (I)



und

eine Verbindung der Formel (II)



2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Wirkstoffkombination das Gewichtsverhältnis von Wirkstoff der Formel (I)

zu Wirkstoff der Formel (II) 1:0,02 bis 1:20 beträgt.

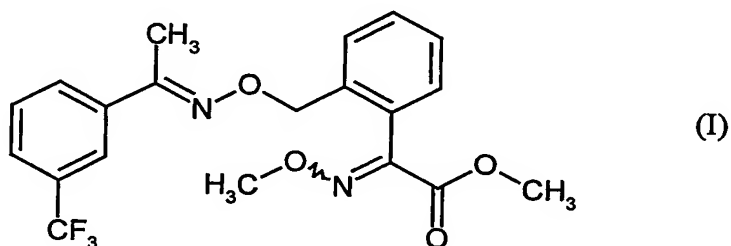
3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 auf die Pilze und/oder deren Lebensraum ausbringt.

Best Available Copy

4. Verwendung der Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen.
5. Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

Best Available Copy

Die neue Wirkstoffkombination aus 2-[α -{[(α -Methyl-3-trifluoromethylbenzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim der Formel (I)



der in der Beschreibung aufgeführte Wirkstoff der Formel (II) besitzt sehr gute fungizide Eigenschaften.

Best Available Copy